

PAT-NO: JP407153487A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07153487 A  
TITLE: ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY  
PUBN-DATE: June 16, 1995

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
ANPO, TAMIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
TOKIN CORP N/A

APPL-NO: JP05329856  
APPL-DATE: November 30, 1993

INT-CL (IPC): H01M010/36, H01M010/40

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a lithium secondary battery excellent in charge/discharge characteristics by adding a phosphine compound having the alkyl group or aryl group at the specific range mol/L to an organic electrolyte used in a conventional lithium secondary battery.

CONSTITUTION: This battery is constituted of metal lithium as a negative electrode active material and manganese dioxide as a positive electrode active material.  $\text{LiClO}_4$  of 1mol/L is used for the solute, and PC (partially added with THF) is used for the solvent to form an electrolyte. Triphenylphosphine  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  which is one kind of triarylphosphine or triethylphosphine  $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  which is one kind of trialkylphosphine is used as an additive. When this

phosphine compound of  $10^{-3}$  mol/L-1 mol/L is added, a lithium secondary battery excellent in charge/discharge cycle characteristics can be obtained.

COPYRIGHT: (C) 1995, JPO

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Industrial Application]** This invention relates to amelioration of the cycle life of the lithium rechargeable battery by adding an additive to the conventional organic solvent electrolytic solution especially about the electrolytic solution of a lithium rechargeable battery.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** As for the rechargeable battery which used the metal lithium for the negative-electrode active material, the development is expected as a next-generation high energy consistency cell. The organic solvent used for the electrolytic solution of this cell is propylene carbonate (PC), tetrahydrofuran (THF), 1, and 2-dimethoxyethane (DME) etc. Moreover, as a solute, lithium salt, such as lithium perchlorate (LiClO<sub>4</sub>), lithium hexafluorophosphate (LiPF<sub>6</sub>), and lithium fluoride (LiBF<sub>4</sub>), is used.

**[0003]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** However, since the rechargeable battery which uses a metal lithium as a negative-electrode active material has early degradation of the metal lithium accompanying the repeat of charge and discharge, it has the problem that sufficient cycle life is not acquired. If charge and discharge are repeated with the electrolytic solution used conventionally as one of the cause of this, since a surface lining with low conductivity is formed on a negative electrode of the reaction of the electrolytic solution and a negative electrode, it is said by it that the lithium which is not contributed on a negative electrode at charge and discharge and which became independent electrically generates. Moreover, to the electrocrystallization gestalt of the lithium considered to participate in the cycle life greatly, it is pointed out that the effect which the presentation of the electrolytic solution does is large, and it gropes for the electrolytic-solution presentation to which the electrocrystallization gestalt of a lithium becomes smooth.

**[0004]** In order to solve this problem, the attempt which is going to control the reaction of a lithium/electrolytic solution by adding various additives into the organic electrolytic solution, and the attempt which is going to improve an electrocrystallization gestalt are made. As an additive with which the improvement of a cycle life was accepted, although nonpolar compounds, such as heterocyclic compounds, such as 2-methyl furan (2MeF), a pyrrole (Py), and a thiophene (Tp), and benzene, etc. are raised, neither of the effectiveness is enough. Therefore, this invention aims at offer of the rechargeable battery excellent in the charge-and-discharge cycle life of a negative electrode.

**[0005]**

**[Means for Solving the Problem]** this invention -- the conventional electrolytic solution -- trialkylphosphine -- and -- or it is characterized by adding a thoria reel phosphine.

**[0006]** That is, this invention offers the lithium rechargeable battery excellent in the charge-and-discharge cycle life of a negative electrode by carrying out 1 mol/L addition of the phosphine ligand which has an alkyl group and an aryl group in the organic electrolytic solution conventionally used for the lithium rechargeable battery from 10<sup>-3</sup> mol/L.

[0007]

[Function] Although the device in which a phosphine (PR<sub>3</sub>) acts on improvement in a cycle property by this invention is not in \*\*, it is thought that steric hindrance is serious, and the electron-donative phosphine which has a lone-pair electrons is interacting with a lithium (or electrolytic solution) on a negative electrode, and can expect to participate in electrode reaction, therefore is raising the reversibility of the charge and discharge of a lithium.

[0008] The addition effectiveness of a phosphine showed up most greatly, when triphenyl phosphine (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) of 0.2 mol/L was added to 1 mol/L and the LiClO<sub>4</sub>/PC electrolytic solution. If a phosphine is added 1 or more mol/L of concentration, the effectiveness which it was considered for the direction of the effectiveness which checks the electrode reaction of a lithium on the contrary to become large, and was added by 10 to 3 or less mol/L of concentration will not fully be acquired.

[0009]

[Example] The example of this invention is explained below. The metal lithium was used as a negative-electrode active material, the manganese dioxide was used as positive active material, and the cell was constituted. The presentation of the electrolytic solution and the class of additive which were produced, and concentration are shown in a table 1. As an additive, triphenyl phosphine [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] is used as one sort of a thoria reel phosphine, and triethyl phosphoretted hydrogen [P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] is used as one sort of trialkylphosphine.

[0010]

[A table 1]

	溶 媒	溶 質	添 加 剤
実施例 1	PC	1mol/L LiClO <sub>4</sub>	1mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
2	"	"	0.5mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
3	"	"	0.2mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
4	"	"	0.1mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
5	"	"	10 <sup>-2</sup> mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
6	"	"	10 <sup>-3</sup> mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
7	"	"	0.2mol/L P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
8	PC+THF	"	0.2mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
比較例	PC	"	なし

[0011] The charge-and-discharge cycle trial was performed by the constant current of current density 0.1 mA/cm<sup>2</sup> using this cell. At this time, the charge termination electrical potential difference was set to 3.5V, and discharge final voltage was set to 2.0V. Assessment of a charge-and-discharge cycle property was performed by evaluating the decreasing rate of the discharge capacity when making initial discharge capacity into 100%.

[0012] Drawing 1 shows the relation of the decreasing rate (initial discharge capacity is made into

100%) of the discharge capacity to the count of a cycle of the charge and discharge of the cell of examples 3, 7, and 8. In addition, the cycle property of the cell using the 0.1-mol / 1LiClO<sub>4</sub>/PC electrolytic solution as an example of a comparison is shown in this drawing. By adding triphenylphosphine or a triethyl phosphine to the PC/LiClO<sub>4</sub> electrolytic solution, capacity lowering of a lithium electrode is controlled and the charge-and-discharge cycle life is improving remarkably so that clearly from property drawing of drawing 1.

[0013] Drawing 2 shows the addition concentration of triphenyl phosphine, and the decreasing rate of the charge-and-discharge capacity 400 cycles after charge and discharge in the cell of the above-mentioned examples 1-6. It turns out that the decreasing rate of discharge capacity is the lowest when the addition concentration of drawing 2 to triphenyl phosphine is 0.2 mol/l, and the addition effectiveness of triphenyl phosphine is high.

[0014]

[Effect of the Invention] As stated above, according to this invention, the lithium rechargeable battery excellent in the charge-and-discharge cycle property can be offered by carrying out 1 mol/L addition from phosphine compound 10<sup>-3</sup> mol/L which has an alkyl group or an aryl group in the organic electrolytic solution conventionally used for the lithium rechargeable battery.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-153487

(43) 公開日 平成7年(1995)6月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/36	A			
10/40	A			

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-329856

(22) 出願日 平成5年(1993)11月30日

(71) 出願人 000134257

株式会社トーキン

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72) 発明者 安保 多美子

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

(54) 【発明の名称】 リチウム2次電池用電解液

(57) 【要約】

【目的】 充放電サイクル特性に優れたリチウム2次電池用電解液を供する。

【構成】  $10^{-3}$ から $1\text{mol/L}$ の濃度のトリアルキルホスフィンおよびトリアリールホスフィンの片方又は両方を添加剤として含むリチウム2次電池用電解液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム塩を有機溶媒に溶解させたリチウム2次電池用電解液において、前記電解液の添加剤として、トリアルキルホスフィンおよびトリアリールホスフィン化合物のうち少なくとも一種以上を電解液中に添加することを特徴とするリチウム2次電池用電解液。

【請求項2】 請求項1記載のリチウム2次電池用電解液において、添加するホスフィン化合物の添加濃度は、 $10^{-3}\text{mol/L}$ から $1\text{mol/L}$ であることを特徴とするリチウム2次電池用電解液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はリチウム2次電池の電解液に関するものであり、特に従来の有機溶媒電解液に添加剤を加えることによるリチウム2次電池のサイクル寿命の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】負極活物質に金属リチウムを用いた2次電池は、次世代の高エネルギー密度電池としてその開発が期待されている。この電池の電解液に用いられる有機溶媒は、プロピレンカーボネイト(PC)、テトラヒドロフラン(THF)、1,2-ジメトキシエタン(DME)等である。また溶質としては、過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、リチウムヘキサフルオロホスフェート( $\text{LiPF}_6$ )、ホウフッ化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )などのリチウム塩が用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、金属リチウムを負極活物質とする2次電池は、充放電の繰り返しの伴う金属リチウムの劣化が早いために、十分なサイクル寿命が得られないという問題がある。この原因の一つとして、従来用いられている電解液で充放電を繰り返すと、電解液と負極との反応により、負極上に導電性が低い表面被膜が形成されるために、負極上に充放電に寄与しない電氣的に独立したリチウムが生成することが言われている。また、サイクル寿命に大きく関与していると考えられるリチウムの電析形態に対しては、電解液の組成の及ぼす影響は大きいことが指摘されており、リチウムの電析形態が平滑になる電解液組成が模索されている。

【0004】この問題を解決するために、有機電解液中に種々の添加剤を加えることで、リチウム/電解液の反応を制御しようとする試みや、電析形態を改善しようと

する試みがなされている。サイクル寿命の改善が認められた添加剤としては、2-メチルフラン(2MeF)、ピロール(Py)、チオフェン(Tp)などの複素環化合物、ベンゼンなどの無極性化合物などが上げられるが、いずれもその効果は充分ではない。従って、本発明は負極の充放電サイクル寿命に優れた2次電池の提供を目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来の電解液にトリアルキルホスフィンおよびまたはトリアリールホスフィンを添加することを特徴とする。

【0006】すなわち、本発明は従来リチウム2次電池に用いられている有機電解液に、アルキル基およびアリール基を有するホスフィン配位子を $10^{-3}\text{mol/L}$ から $1\text{mol/L}$ 添加することにより、負極の充放電サイクル寿命に優れたリチウム2次電池を提供するものである。

## 【0007】

【作用】本発明でホスフィン( $\text{PR}_3$ )がサイクル特性の向上に作用する機構は明かではないが、立体障害が大きく、孤立電子対を有する電子供与性のホスフィンは、負極上でリチウム(または電解液)と相互作用することで、電極反応に関与することが期待でき、従ってリチウムの充放電の可逆性を向上させていると考えられる。

【0008】ホスフィンの添加効果は $1\text{mol/L}$ 、 $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ 電解液に $0.2\text{mol/L}$ のトリフェニルホスフィン( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ )を添加したときに最も大きく現れた。ホスフィンを濃度 $1\text{mol/L}$ 以上添加すると、かえってリチウムの電極反応を阻害する効果の方が大きくなると考えられ、又、濃度 $10^{-3}\text{mol/L}$ 以下では添加した効果が十分に得られない。

## 【0009】

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。負極活物質として金属リチウムを、正極活物質として二酸化マンガンを用いて電池を構成した。作製した電解液の組成と添加剤の種類と濃度を表1に示す。添加剤としては、トリアリールホスフィンの1種としてトリフェニルホスフィン( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ )を、トリアルキルホスフィンの1種としてトリエチルホスフィン( $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ )を用いている。

## 【0010】

## 【表1】

	溶 媒	溶 質	添 加 剤
実施例1	PC	1mol/L LiClO <sub>4</sub>	1mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
2	"	"	0.5mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
3	"	"	0.2mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
4	"	"	0.1mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
5	"	"	10 <sup>-2</sup> mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
6	"	"	10 <sup>-3</sup> mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
7	"	"	0.2mol/L P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
8	PC+THF	"	0.2mol/L P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
比較例	PC	"	なし

【0011】この電池を用いて電流密度0.1mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充放電サイクル試験を行った。この時、充電終止電圧は3.5V、放電終止電圧は2.0Vとした。充放電サイクル特性の評価は、初期放電容量を100%とした時の放電容量の低下率を評価することによって行った。

【0012】図1は実施例3、7および8の電池の充放電のサイクル回数に対する放電容量の低下率（初期放電容量を100%とする）の関係を示している。なお比較例として0.1mol/L LiClO<sub>4</sub>/PC電解液を用いた電池のサイクル特性を同図に示す。図1の特性図から明らかなように、PC/LiClO<sub>4</sub>電解液にトリフェニルホスフィンまたはトリエチルホスフィンを添加することにより、リチウム電極の容量低下が抑制され、充放電サイクル寿命が著しく向上している。

【0013】図2は上記実施例1から6の電池において、トリフェニルホスフィンの添加濃度と充放電サイクル400回後の充放電容量の低下率を示したものである。図2からトリフェニルホスフィンの添加濃度が0.2mol/Lのとき放電容量の低下率が最も低く、トリフェニルホスフィンの添加効果が高いことがわかる。

【0014】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、従来リチウム2次電池に用いられている有機電解液に、アルキル基またはアリール基を有するホスフィン化合物10<sup>-3</sup>mol/Lから1mol/L添加することにより、充\*

\*放電サイクル特性に優れたリチウム2次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電解液を用いたリチウム2次電池の、充放電のサイクル回数に対する放電容量の低下率の関係を示す特性図である。

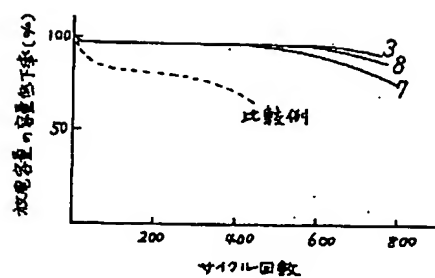
【図2】トリフェニルホスフィンの添加濃度と放電容量の低下率の関係を示す特性図である。

【符号の説明】

- 1 実施例1：添加剤としてP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を1mol/L
- 2 実施例2：添加剤としてP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を0.5mol/L
- 3 実施例3：添加剤としてP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を0.2mol/L
- 4 実施例4：添加剤としてP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を0.1mol/L
- 5 実施例5：添加剤としてP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を10<sup>-2</sup>mol/L
- 6 実施例6：添加剤としてP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を10<sup>-3</sup>mol/L
- 7 実施例7：添加剤としてP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を0.2mol/L
- 8 実施例8：添加剤としてP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>を0.2mol/L



【図1】



【図2】

